

М. М. БЫКОВ

СИНТЕЗЫ ОРТОФОСФАТОВ КАЛИЯ ИЗ ФОСФАТОВ ЖЕЛЕЗА РАЗЛОЖЕНИЕМ ИХ ИОНАМИ ГИДРОКСИЛА

(Представлено академиком Э. В. Брицке 10 X 1950)

В системе $K_2O - P_2O_5 - H_2O$ изучено кристаллографически ⁽¹⁾ и химически ⁽²⁻⁹⁾ большое число фосфатов калия. Среди них известны три нормальных третичных ортофосфата: $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$, $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$, $K_3PO_4 \cdot 9H_2O$ (возможно и $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$) ⁽⁷⁾, три вторичных: K_2HPO_4 , $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, $K_2HPO_4 \cdot 6H_2O$ и первичный KH_2PO_4 . Первичный хорошо кристаллизуется и, благодаря хорошим физико-химическим свойствам, применяется как ценное удобрение для растений и как реактив. Вторичный и третичный ортофосфаты калия кристаллизуются труднее, что и ограничивало их применение. Однако в последние годы использование их становится все шире. Так например, $K_3PO_4 \cdot H_2O$ используется и как промежуточный продукт для получения KH_2PO_4 и для определения сахара в крови ⁽¹⁰⁾.

Для получения фосфатов калия предложено (чаще в форме патентов) использовать как фосфорсодержащие вещества: фосфорную кислоту (или KH_2PO_4), ферро-фосфор, фосфаты кальция и алюминия, и как вещества, содержащие калий: KOH , K_2CO_3 , K_2SO_4 , KCl ^(8,9).

В одной из наших работ ⁽¹¹⁾ была показана возможность получения фосфатов аммония из фосфатов железа методом сульфид-иона. В данной работе мы приводим методы получения некоторых из ортофосфатов калия разложением ионами гидроксила ряда фосфатов железа: вивианита ($3FeO \cdot P_2O_5 \cdot 8H_2O$), γ -, β -, α -, моно-, оксикерченитов ($7FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 23H_2O$, $5FeO \cdot 2Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 23H_2O$, $3FeO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 21H_2O$, $FeO \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 21H_2O$, $RO \cdot 4Fe_2O_3 \cdot 3P_2O_5 \cdot 21H_2O$), бераунита ($3Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 8H_2O$), босфорита ($3Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 17H_2O$) и других.

Для исследования брались: 1) синтетические препараты типа β -керченита ($FeO - 28,10\%$, $Fe_2O_3 - 15,30$, $P_2O_5 - 29,21$ и $H_2O - 27,30$, полученные нами ⁽¹²⁾ из растворов, содержащих ферро- и фосфат-ионы); 2) природные (белорусские) вивианит-керчениты (мутабильные фосфаты типа β -керченита, $P_2O_5 - 23,10\%$); 3) бераунит (из Белоруссии, $P_2O_5 - 23,20\%$); 4) фосфат железа типа безводного босфорита (бераунита, состава $3Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5$; $P_2O_5 - 37,21\%$), полученный нами из природных и синтетических ортофосфатов железа.

Для работы использовался едкий калий, чистый для анализа ($KOH - 95,5\%$) и технический ($KOH - 85,2\%$).

Природные и синтетические образцы фосфатов железа прокаливались при 600° в течение 20 мин. до перевода их в $3Fe_2O_3 \cdot 2P_2O_5$, образование которого для многих случаев было нами доказано раньше ^(11,12). В колбу с мешалкой, помещенные в термостат, наливался 6N

раствор КОН температуры 80° , взятый с избытком против эквивалента в 20% (и выше), и туда высыпался прокаленный фосфат железа. В начале реакции наблюдался положительный тепловой эффект. Реакция протекала при 80° и практически заканчивалась за 4 часа. Жидкая фаза, содержащая K_3PO_4 , после разбавления ее водой, отделялась от твердой $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (имеющей зернистое строение) и концентрировалась до содержания K_3PO_4 в 60%.

С таким раствором работы велись в двух направлениях. Первое: в раствор, охлажденный до -5° , вносился сухой КОН (25% от взятого для разложения фосфата) и после его растворения вносился кристаллик трикалийфосфата. При 15° начинали образовываться белоснежные шелковистые иглы. Они тщательно отсасывались от маточника, отжимались и исследовались. Второе: порция сконцентрированного раствора K_3PO_4 находилась несколько дней над хлоридом кальция в эксикаторе и при внесении зародыша трикалийфосфата при 16° выделяла постепенно тонкие шелковистые кристаллы. Полученные в том и другом случае кристаллы исследовались химически и кристаллооптически. Ион калия определялся в форме $KClO_4$, а фосфат-ион — в форме $Mg_2P_2O_7$ (см. табл. 1).

Таблица 1

	Найдено в %		Вычислено для $K_3PO_4 \cdot 8H_2O$ в %
	1	2	
K_2O	39,43	39,92	39,64
P_2O_5	19,80	20,21	19,92
H_2O	40,57	39,75	40,44
pH (1% раствора)	12,70	12,75	

Оптические свойства. Кристаллы относительно устойчивы на воздухе и в иммерсионной жидкости. Примерно 90% и более кристаллов имеют $N_g \sim 1,472 - 1,474$ (иногда среди них встречаются кристаллы с $N_g = 1,492 \pm 0,005$). $N_p = 1,462$ (для всех кристаллов); угол оптических осей большой, отрицательный. Погасание прямое.

Во второй серии опытов мы разлагали прокаленные вивианит-керчениты и бераунит растворами технического КОН.

Опыт 1. В полученный (после отделения $Fe_2O_3 \cdot H_2O$) 60% раствор K_3PO_4 при 16° вносился кристаллик соли и кристаллы вырастали в форме друз. Охлаждая до -17° смесь кристаллов и раствора, получали новые порции кристаллов.

Опыт 2. Фильтрат (после отделения $Fe_2O_3 \cdot H_2O$) концентрировался до содержания K_3PO_4 в 50% и медленно охлаждался до -17° . Получались бесцветные пластинчатые кристаллы, довольно устойчивые на воздухе.

Кристаллы 1 и 2, отделенные от маточника, анализировались (см. табл. 2).

Оптические свойства кристаллов. Показатели преломления образцов кристаллов 1 и 2: $N_g \sim 1,473$; $N_p = 1,460 \pm 0,005$; угол оптических осей большой, отрицательный (иногда положительный).

При концентрировании маточных растворов можно выделить новые порции кристаллов $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$. Оставшуюся часть маточного раствора, содержащую K_3PO_4 , K_2CO_3 , КОН (с примесями других веществ), можно перевести в KH_2PO_4 , добавляя в смесь химических соединений постепенно 70% раствор реактивной (или технической) H_3PO_4 , до значения pH 4,7 (см. табл. 3).

Таблица 2

	Найдено в %		Вычислено для $K_3PO_4 \cdot 7H_2O$ в %
	1	2	
K_2O	41,81	41,70	41,75
P_2O_5	20,21	20,10	20,98
H_2O	37,97	37,85	37,27
CO_2	0,46	0,57	
SiO_2	0,27	0,33	
pH (1% раствора)	13,20	12,90	

Избыток КОН, вводимый в реакцию, предупреждает золеобразование $Fe(OH)_3$ и действует высаливающе на кристаллизацию трикалийфосфата.

Таблица 3

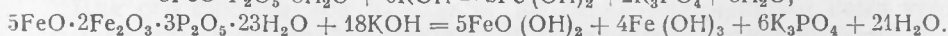
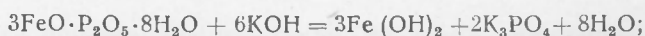
	Найдено в %		Вычислено для KH_2PO_4 в %
	1	2	
K_2O	34,53	34,59	34,60
P_2O_5	51,89	51,76	52,16
H_2O	13,41	13,52	13,24
SiO_2	0,20	0,33	
pH	4,70	4,72	

Процесс разложения $3FeO_3 \cdot 2P_2O_5$ растворами КОН основан на образовании $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ (имеющего малое произведение растворимости, равное $3,8 \cdot 10^{-38}$ при 25°) и трикалийфосфата, находящегося в растворе.

Уравнение разложения:



Для случаев разложения вивианита и β -керченита (в отсутствие кислорода) имеем такие уравнения реакций:



В двух последних случаях в растворе K_3PO_4 мы можем обнаружить ионы железа, а при использовании природных фосфатов железа в растворе получают еще и органические вещества. Прокаливанием фосфатов то и другое устраняется.

Воронежский инженерно-строительный институт

Поступило
10 X 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Б. Бокий и Э. Е. Буровая, Изв. АН СССР, сер. хим., № 1, 185 (1938).
- ² Л. Г. Берг, там же, № 1, 147 (1938). ³ М. И. Равич, там же, № 1, 161 (1938).
- ⁴ Э. В. Брицке, Н. Е. Пестов и А. А. Лежнев, Журн. хим. пром., 7, № 1, 4 (1930). ⁵ А. И. Красильщиков, Изв. Ин-та физ.-хим. анализа, 6, 159 (1933).
- ⁶ J. Parker, Journ. of Phys. Chem., 18, 653 (1914). ⁷ E. Jäneske, Zs. f. physik. Chem., 127, 71 (1927). ⁸ F. Ullman, Enzyklopädie der technischen Chemie, 8, 384, Berlin, Wien (1931). ⁹ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl. Syst. № 22, Lief. b, Berlin, 1938. ¹⁰ В. Е. Предтеченский, В. М. Боровская и Л. Г. Марголина, Руководство по лабораторным методам исследования, 1936.
- ¹¹ М. М. Быков, ДАН, 40, № 2 (1943). ¹² М. М. Быков, Тр. Ворон. Инженерно-строит. ин-та, в. 2, 205 (1950).